Beiträge zur Kenntnis der Kunstharze

(Bakelite, Cyclohexanoncondensate)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät II

der

Universität Bern

Von

H. Josef H. Schüller,

Apotheker und Nahrungsmittelchemiker

aus Bonn

Bonn 1931

Bonner Universitäts-Buchdruckerei Gebr. Scheur in Bonn

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. A. Tschirch angenommen.

Bern, den 18. Juli 1930.

Der Dekan: Ed. Fischer.

Einleitung.

Die in der Natur und zwar fast ausschließlich im Pflanzenreich vorkommenden Harze haben schon in alten Zeiten in der Heilkunde und im Kultus eine Rolle gespielt. Neben Gold zählt das neue Testament als königliche Geschenke Weihrauch und Myrrhe auf, deren Verwendung bis weit in das vorbiblische Zeitalter zurück zu verfolgen ist. Mannigfaltig sind die Harzstoffe, -bestandteile und -zubereitungen, welche in der Heilkunde Anwendung gefunden haben oder heute noch finden. Die geltende schweizerische Pharmakopöe zählt allein 19 Harze und Balsame, sowie 42 Harzdrogen, bezw. harzhaltige Zubereitungen auf. Da die chemische Erforschung der Stoffe von dem Studium der Heilmittel in erster Linie ausgegangen ist, so ist es nicht verwunderlich, daß die Harze mit zu den Stoffen gehören, welche zuerst einer chemischen Untersuchung unterworfen wurden. Die Entstehung der Namen Benzoesäure und Bernsteinsäure liegt auf diesem Wege. Es entspricht somit der natürlichen Entwicklung, wenn bis in die Neuzeit die Erforschung der Harze ein Gebiet ist, welches in überwiegendem Maße von pharmakognostischer Seite behandelt worden ist.

Einfach waren die Probleme nicht, die hier in analytisch-chemischer Hinsicht zu lösen versucht wurden. Denn bei der bloßen beschreibenden Bearbeitung des mannigfaltigen, oft aus fernen Ländern uns zugeführten Materials, konnte die moderne Pharmakognosie nicht stehen bleiben, wenn sie ihrem Ziele in Bezug auf die pharmako-chemisch-pharmakologische Klassifikation der Objekte gerecht werden wollte. Hatte man doch in den Harzen Substanzen vor sich, die im großen und ganzen fast nichts miteinander gemeinsam hatten, als einen gewissen „Zustand", gekennzeichnet durch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften, wie Unlöslichkeit in Wasser, Klebrigkeit, Filmbildung, Resistenz gegen Agentien, gegen Fäulnis oder gegen Ranzigwerden. Erkannte man bei der Betrachtung der Harze in physikalischer Hinsicht weiterhin, daß sie beim Erwärmen weich werden und unzer-

setzt schmelzbar sind, so waren das bezeichnende Eigenschaften für Stoffgemische, deren Einzelbestandteile sich gegenseitig zu lösen vermögen. Aber auch damit war in keiner Weise irgend ein gemeinsames Merkmal gegeben, welches die verschiedenen Harze auf ihre chemische oder stoffliche Natur miteinander verknüpfen ließ. Allenfalls konnte man daraus, daß die Harze mit stark rußender Flamme verbrennen, den Schluß ziehen, daß ihre Grundlage organischer, und zwar kohlenstoffreicher Natur ist.

An die chemische Analyse der Harze ging man anfänglich natürlich mit den frühern, etwas unzarten Methoden der Chemie heran, die zu tiefgreifenden Veränderungen führten, wie Salpetersäurebehandlung, Kalischmelze, trockene Destillation und dergl. mehr. Die Ergebnisse waren demnach wenig befriedigend, wenn sie auch zur Isolierung einiger wichtiger Stoffe wie Benzoesäure und Bernsteinsäure geführt haben. Historisch ist diese Entwicklung immerhin sehr interessant, weil man an ihr, wie Tschirch in seinem Werke „Harze und Harzbehälter" zeigt, ein gutes Stück Geschichte der Chemie verfolgen kann. Anderen produktiveren Boden gewann aber die Harzforschung sodann, als man seit Ende des vorigen Jahrhunderts hier in Bern daran ging, systematisch nach ein und derselben oder doch nur verhältnismäßig wenig abgewandelten Methodik die Harze zu untersuchen, und so nicht nur die Abbauprodukte derselben, sondern unmittelbare Harzbestandteile darstellte. Das konnte nur nach einem Verfahren geschehen, welches weniger gewaltsam die Materie anfaßte. Es ist dies die successive Ausschüttelung des gelösten Harzes mit sehr verdünnten Lösungen von Ammoniumcarbonat, Soda und schließlich Kaliumhydroxyd. Noch ein weiterer Fortschritt in der Methode lag darin, daß man einen Unterschied machte zwischen dem eigentlichen Harzkörper und den Begleitstoffen. Denn dem Harzkörper, dem Träger des Harzzustandes, sind in den Naturharzen noch andere Stoffe beigemengt, die für sich allein nicht harziger Beschaffenheit sind. Zu letzteren Beistoffen, denen die Harze mitunter ihre medizinische Anwendung verdanken, zählen ätherische Oele, Säuren und Ester, Gummi- und Schleimstoffe, Bitterstoffe und andere. Einzelne dieser Stoffe haben sich schon früh und unschwer abtrennen lassen. Man darf wohl annehmen, daß diese Beisubstanzen nicht immer nur zufällig mit dem eigentlichen Harzkörper „an den Stand gespült" werden, sondern daß sie irgendwie in genetischem Zusammenhang stehen mit dem Reinharz. Indem man durch Abtrennen der Begleitstoffe letzteres darstellte, bevor man zur Zerlegung des Harzkörpers schritt, gewann die Methodik wiederum neuen Boden. Die von den Beistoffen vollkommen befreiten Grundsubstanzen, die „Reinharze", sind keines-

wegs bei allen Harzen gleicher Art. Sie gehören vielmehr den verschiedensten Körperklassen an.

Auf diese Grundsubstanzen ist näher einzugehen, um sie dann später in Vergleich mit den Aufbausteinen der Kunstharze stellen zu können. Bei einem Vergleich dieser Art haben wir auf den allgemeinen Harzcharakter Rücksicht zu nehmen, erst in zweiter Linie kämen auch die Begleiter der Verharzung in Betracht. Ich beginne mit dem einzigen mir bekannt gewordenen Harz, welches nicht ein Pflanzensekret ist, sondern seine Entstehung einem Tier, einer Laus verdankt, mit dem Stocklack. Von den Tieren nimmt man an, daß sie selbständig nicht imstande sind, ringgeschlossene Systeme zu bilden. So haben wir im Stocklack zu einem erheblichen Teil ein aliphatisches Produkt. Er enthält die Aleuritinsäure, eine Oxypalmitinsäure [1]). Da nun aber die Coccide das geschätzte Harz nicht zu produzieren vermag, ohne zuvor mit ihrem Saugrüssel sich auf einem pflanzlichen Wirt festzusaugen, so scheint die Pflanze wohl auch ihren Anteil hergeben zu müssen. Es findet sich im Stocklack in Gestalt der Schellonsäure zweitens noch eine tricyklische hydroaromatische Verbindung [2]).

Aber auch rein aliphatische Grundlagen für Harze sind bekannt. Zunächst ist es wiederum ein Parasit, allerdings hier ein pflanzlicher, welcher ein als Antisudorificum angewandtes Heilmittel liefert, nämlich das aus den Hyphen des Lärchenschwammes extrahierte Harz. Dieses enthält Agaricinsäure, eine dreibasische Oxysäure, eine Cetylcitronensäure.

Ferner gehören hierher das Convolvulin, identisch mit dem Jalapurgin Flückigers, das Jalapin und das Turpetin, drei Aliphatoretine [3]).

Solche sind nun, so weit bekannt, Ausnahmen. Weitaus die Mehrzahl der näher charakterisierten Harzgrundstoffe gehört den cyklischen Kohlenstoffverbindungen an oder ergibt wenigstens solche beim Abbau.

Die Kunstharzherstellung ist an einen cyklischen Charakter der Ausgangsmaterialien nicht gebunden. In der großen Gruppe der Aldehydharze finden technische Verwendung insbesondere Acetaldehyd, Aldol sowie Crotonaldehyd, allerdings wohl nur zufolge ihrer stark ausgeprägten Neigung zur Polymerisation. Andere aliphatische Ausgangsmaterialien — abgesehen von Kondensationsmitteln natürlich — habe ich außer diesen Aldehyden nicht aufzufinden vermocht. Ganz entschieden gehört die große

---

1) A. Tschirch, Harze und Harzbehälter.
2) Harries und Nagel, Ber. 1922, 3823.
3) Hoenel, Arch. Pharm. 1886, 647 und Kroner l. c. 1900, 373.

Mehrzahl der in der Technik praktisch verwendeten Ausgangsstoffe für Kunstharze cyklischen Verbindungen an.

Als bisher bekannte cyklische Grundstoffe der Naturharze lassen sich folgende feststellen:

Benzoesäure in Peru- und Telubalsam, in Siambenzoe sowie im Drachenblut;
Zimtsäure in Peru- und Tolubalsam, in Sumatrabenzoe, Styrax;
Salicylsäure in Ammoniakum;
Benzoylessigsäure im Drachenblut;
Parakumarsäure im Akaroidharz;
Ferulasäure in Asa foetida;
Umbellsäure in Asa foetida, Galbanum.

Es sind teils Säuren nebst Estern, Alkohole, teils auch spezifische Harzsäuren und Harzalkohole. Die drei letztern, sonst weniger bekannten, stellen ebenfalls cyklische Oxykarbonsäuren dar.

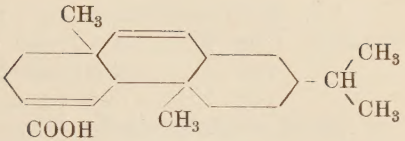
Interessant sind sodann die Harzsäuren und Harzalkohole, nicht so sehr weil ihre Vertreter rein mengenmäßig (z. B. im Kolophonium) dominieren, als vor allem infolge der ausgedehnten Forschungen, welche zur Aufklärung dieser Verbindungen aufgewendet worden sind.

Es wird sich hier erübrigen, auf Einzelheiten in der Konstitutionsforschung dieser Stoffe näher einzugehen, obwohl manche sehr interessante Gesichtspunkte dazu reizen. Besteht doch gerade in der Aufhellung der Beziehungen zwischen dem Aufbau der natürlichen Harzstoffe zu dem Aufbau der Kunstharze ein — leider noch fernliegendes — Ziel der Harzchemie.

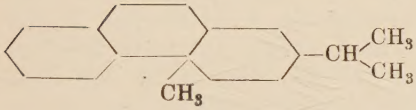
Die Säuren der Koniferenharze enthalten einen beständigen Kern. Der Abietinsäure liegt ohne Zweifel als Skelett der Phenanthrenkern zugrunde und zwar in Form des Retens. Dieses ist zur Hauptsache sichergestellt als ein Methyl-Isopropyldekahydro-Phenanthren. Stellen wir diese Formeln nebeneinander, so erkennen wir sofort die Beziehung zu den Terpenen. Tatsächlich liefert auch die Abietinsäure bei ihrem Abbau Terpene (s. Formel auf Seite 7). (Tschirch und seine Schüler). Diese Beziehungen, sowie der Umstand, daß die bei der Kunstharzherstellung eintretende Kondensation stets mit Wasserabspaltung verbunden ist, lassen Tschirch die Möglichkeit eines Phenanthrenringschlusses auch bei der Bayer'schen Phenolharzbereitung vermuten.

Einige Besonderheiten bereiten auf diesem Gebiet der Konstitutionsbestimmung erhebliche Schwierigkeiten. Es sind das

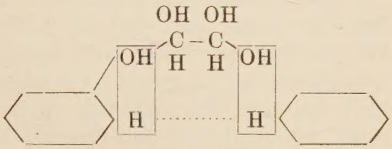
Phenanthren-Kern



Abietinsäure



Reten



Phenol-Aldehyd-Kondensation

einmal die zahllosen Isomeriefälle und die ausgesprochene Neigung zur Umlagerung, welche bereits bei Gegenwart von kleinen Säuremengen oder bei gelindem Erwärmen vor sich gehen soll. Offenbar besteht ferner bei allen Harzstoffen, welche Polymerisate oder Kondensate darstellen, eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Neigung zur Rückbildung des Monomeren, allein schon unter dem Einfluß von Lösungsmitteln. Und umgekehrt sind die Teilprodukte der Harzstoffe stets geneigt, die Bearbeitung unter den üblichen chemischen Methoden mit einer Rückbildung des harzförmigen Zustandes oder mit Pechbildung zu beantworten. Selbst da, wo Kristalle zur Ausbildung kommen, ist mitunter die Reinigung erschwert, etwa durch Bildung von Mischkristallen, hemmende Löslichkeitsverhältnisse, gegenseitige Löslichkeit oder mangelnde Ordnungsgeschwindigkeit überhaupt.

Den vorhin aufgeführten Stoffen aus Naturharzen möchte ich nun die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kunstharzen gegenüberstellen:

1. Für die Kumaronharze:
   Solventnaphtha: Kumaron, Inden, Styrol und Cyclopentadien.
2. Für die Aldehydharze:
   Acetaldehyd, Krotonaldehyd, Aldol.
3. Für die Phenol-Aldehydgruppe:
   Phenol, Kresole mit Aldehyd, Furfurol, Acrolein.
   Naphthol, Pyrogallol, Resorcin oder Phenol mit Glyoxal, Benzalchlorid.
   Cyklische Ketone allein oder mit Phenol.
4. Harnstoff und Substitute, Thioharnstoff.

Als Muttersubstanz der Pflanzenharze sind angenommen worden: Von Wiegand und Karsten die Cellulose,
von Wiesner die Stärke und Gerbstoffe,
von Hlasiwetz die ätherischen Oele.

Bei Koniferen glaubte Mayr Stärke (?) oder ein Glykosid als Muttersubstanz annehmen zu können, während Löw an einen rasch Sauerstoff aufnehmenden Aldehyd glaubte.

Beziehungen der pflanzlichen Harze zu den ätherischen Oelen, mit denen sie sehr häufig gleichzeitig auftreten, bestehen sicher. Wir wissen ja auch, daß ätherische Oele gern „verharzen", insbesondere die Terpene. Interessant wäre es, zu erforschen, inwieweit bei der Harzbildung in der Pflanze etwa Aldehyde beteiligt sind, wo doch bei der Herstellung der Kunstharze die Aldehyde eine so enorme Rolle spielen. Eine Analogie scheint mir zu bestehen bei beiden Entstehungsarten der Harze, der natürlichen wie der künstlichen. Es ist eine Erfahrungstatsache, die seitens der Fabrikation wohl beachtet wird, daß bei Zusatz chemisch (d. h. bei der Verharzung) indifferenter Stoffe zur Mischung die Mischungskomponenten gegenüber den Bestandteilen des Harzgerüstes eine gute Lösungs- oder Quellungsfähigkeit aufweisen müssen. Völlig artfremde Produkte besitzen solche durchaus nicht immer im erforderlichen Maße. Dagegen zeigen artähnliche Begleiter der chemisch aktiveren Teile, also z. B. Isomere oder Homologe fast immer günstige Eigenschaften. Daß die Pflanze vorzugsweise artähnliche Stoffe hervorbringt, lehrt uns die Phytochemie. Sie wird also dort, wo überhaupt eine Harzbildung stattfinden kann, selbst die günstigen Bedingungen dafür in obigem Sinne schaffen. Der Paarungstrieb der Pflanze, der sich vor uns äußert in der Bildung von Poly-sacchariden, Poly-aminosäuren, Poly-peptiden, wird auch bei der Hervorbringung von Poly-retinen und anderen Polymeren sich auswirken.

Wenn auch die Pflanze, die jedem Chemiker Respekt einflößende „Ringschließerin", dank ihrer vortrefflich organisierten Stoff- und Kraftökonomie eine originelle und gewiegte Chemikerin ist, so hat sie bei der Herstellung der Kunstharze eigentümlicherweise doch nicht Lehrmeisterin gespielt. Zuerst hat Liebig 1837 gezeigt, daß der Acetaldehyd bei Gegenwart von Alkali zur Harzbildung schreiten kann. Sodann aber hat mein erster Chemielehrer A. v. Bayer 1872 zum erstenmal bewußt aus Phenolen mit Aldehyd ein künstliches Harz hergestellt.

Die weiteren Arbeiten waren ebenfalls nicht darauf abgestellt, irgend ein Pflanzenprodukt nachzuahmen, sondern zielten direkt auf die Ausnutzung der entdeckten vielseitigen Erscheinungen in der Gewinnung brauchbarer technischer Artikel hin.

Kunstharzdarstellung.

Fast alle Substanzen organischer Beschaffenheit sind befähigt, in harzartigen Zustand überzugehen, sofern man sie entsprechend wirksamen Manipulationen unterwirft. Substanzen harzartigen Charakters entstehen mitunter als Nebenprodukte bei technischen Verfahren, vorzugsweise bei Destillationen, infolge Anreicherung vorhandener Verunreinigungen, von Nebenprodukten oder infolge Zerfalls. Immer ist eine Vielheit der im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten Grundbedingung, so daß nicht eine einheitliche Reaktion abläuft, sondern möglichst vielseitige Produkte entstehen. Arbeitet man bewußt auf diesen Verlauf hin, so sind leicht die Bedingungen für die Gewinnung künstlicher Harze in mannigfältiger Weise gegeben.

Die wesentlichsten Verfahren, wie sie heute geübt werden, gründen sich auf Polymerisation und Kondensation. Die Polymerisation ist durch die allgemeine Formel

$$\chi(C_aH_b----) \rightleftharpoons (C_aH_b----)\chi$$

Monomeres Polymeres

ausdrückbar. Sie ist also gekennzeichnet durch Zusammenlagerung gleichartiger Moleküle zu größeren Komplexen ohne Abspaltung irgendwelcher Teilprodukte. Die Polymere haben also gleiche prozentige Zusammensetzung wie ihre Monomere. Im Gegensatz hierzu verläuft die verharzende Kondensation in der Weise, daß neue Bindungen erst nach Austritt einfacher Molekülbestandteile wie H, OH, Halogen usw. eintreten, während letztere zu einfachen Stoffen wie Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff zusammentreten und abfallen.

Die Polymerisation ist in besonders hohem Maße von äußeren Bedingungen abhängig, insbesondere von Wärme, Licht, Katalysatoren usw. Da die Polymerisation ein umkehrbarer Vorgang ist, wird das Reaktionsprodukt nicht stets von einheitlicher Beschaffenheit sein, sondern allenfalls einen gewissen Gleichgewichtszustand darstellen. Eine große Fülle von Polymerisationsmöglichkeiten bieten die strukturchemisch ungesättigten Stoffe. Als typische Träger der Polymerisationsfähigkeit kommen in Betracht vor allem Aethylendoppelbindung, Carbonylgruppe und Azomethingruppe. Ein besonderes Interesse beanspruchen ferner Polymerisate, welche strukturell scheinbar abgesättigte Moleküle eingehen. Sie weisen keine verschiedenartigen Bauelemente auf, sondern sind gewissermaßen associierte Formen des gleichen Grund-

stoffs. Häufig sind solche Associationen besonders bei Hydroxyd enthaltenden Stoffen, bei cyklischen Aethern, Laktonen und Säureanhydriden. Hier besteht eine stark ausgeprägte Neigung zur Rückbildung der Monomeren unter dem Einfluß von Lösungsmitteln.

Nach H. Staudinger[4]) sind 3 Typen kolloidaler Polymerisationsprodukte zu unterscheiden, von denen die mit größten Molekulargewichten, die Eukolloide, infolge leichter Ueberschreitung der Stabilitätsgrenze nur ausnahmsweise künstlich hergestellt werden können. Dagegen sollen solche Komplexe, deren Molekulargewicht Staudinger auf 50 000 bis 100 000 schätzt, wohl von der Natur produziert werden. So wird angenommen, daß die sog. „Micellen" der Celluluse, welche als Bauelemente der Kristallite anzusehen sind, durch Gitterkräfte zusammengehaltene Associationspolymere darstellen.

In das Gebiet der Polymerisation fällt die praktisch wichtige Herstellung der Kumaronharze.

Die Kondensationsreaktion verläuft nur bei besonders energisch reagierenden Komponenten von selbst. Meist sind zur Herbeiführung bezw. Beendigung der Prozesse Hilfen erforderlich; Kondensationsmittel, Temperatur- oder Drucksteigerung, sowie Kontaktmittel. Erstere spielen nicht nur die Rolle eines Abfangemittels für entstehende Spaltprodukte (H_2O, HCl usw.), wenn diese Aufgabe auch durchweg als Hauptaufgabe zu betrachten ist. Es sind auch Wirkungen zu konstatieren, welche als rein katalytische betrachtet werden müssen. Die in der Technik Verwendung findenden Kondensationsmittel sind sehr mannigfaltig und werden nach Art und Dosierung sorgfältig jedem Einzelfall angepaßt. Die hauptsächlichsten sind Basen, Säuren, insbesondere wasserfreie oder Anhydride, Halogene, Carbonate, Oxyde, Oxydationsmittel. Ebenso ist von großer Wichtigkeit die Wahl bestimmter Prozesse und deren sinngemäße Durchführung, wobei auf Entstehung von Gemischen Wert gelegt werden muß. Solche sind zu erwarten, wenn die Ausgangsprodukte polymerisabel sind, sich Isomere bilden oder wenn Verkettungsreaktionen vorliegen. Hieraus ergibt sich, daß Kondensationen und Polymerisationen keineswegs strenge Unterscheidungsmerkmale für die Verharzungsvorgänge sind, sondern sehr wohl neben- oder nacheinander verlaufen können.

In der Gruppe der Harzkondensate nehmen weitaus den größten Raum ein die, welche unter Abspaltung von Wasser verlaufen. Die übrigen Kondensate mit Bildung von Helogen- oder Schwefelwasserstoff oder die mit Wasserstoffabspaltung (Oxydation) können hier nur erwähnt werden.

---

4) Ber. 59, 3019 (1926).

Als wesentlichsten Bestandteil der typischen Reaktionsgemische erkennt man sofort aus der langen Reihe der verwendbaren Stoffe den Formaldehyd oder dessen Aequivalente. Den Aldehyden schließen sich dann noch Ketone an sowie Phenole, während wiederum Amine, Alkohole und Säuren als Grundsubstanzen nur aufgezählt sein mögen.

Für die experimentellen Versuche fielen mir Harze zu, die aus Phenolen, dessen Homologen oder cyklischen Ketonen mit Formaldehyd oder mit Alkoholat gewonnen waren. Man kann die Phenol-Aldehydharze in Schellackersatz, in härtbare (Resole) und Kopalersatz einteilen. Die härtbaren Harze, so genannt weil sie beim Erhitzen völlig neutrale, geruchfreie, unschmelzbare und unlösliche Stoffe zu bilden vermögen, haben eine große technische Bedeutung erlangt und vielleicht eine noch größere in Zukunft zu erwarten. Nach dem Erfinder L. H. Baekeland in Yonkers, U.S.A., werden diese Produkte mancherorts auch Bakelite genannt. Ihre Endprodukte besitzen ganz schätzenswerte Eigenschaften und können sich ein weites Verwendungsfeld erobern.

Die Kondensate des Cyclohexanons spielen in der Lackindustrie bereits eine große Rolle und nur die Preisfragen sind es, die der Verwendung Schranken ziehen. Heute ist die Lage so, daß nicht Kolophonium z. B. durch Kunstharz „verfälscht" wird, sondern daß man Kunstharze, wohl um ihnen besonders geschätzte Eigenschaften zu geben, mit Naturprodukten streckt. Hier liegt die technisch so bedeutungsvolle Gruppe der Albertole begründet.

Charakterisierung einiger Phenol- und Cyclohexanon-Kondensate.

Allgemeines über Charakterisierung von Harz.

Alle Produkte, welche die Natur uns liefert, auch wenn wir sie in besonderen Kulturen züchten und gewinnen, sind nie von stets gleichbleibender Beschaffenheit in ihrer quantitativen stofflichen Zusammensetzung, sondern — in gewissen Grenzen wenigstens — Schwankungen unterworfen. Hier gründen sich die Unterschiede, welche wir beobachten, auf die veränderlichen Herkunfts- und Wachstumsbedingungen. Für pflanzliche Produkte insonderheit spielen Faktoren wie Ort, Klima, Witterung, Boden, Düngung, Zucht, Gewinnung und Verarbeitung eine maßgebende Rolle.

Allein schon der Farbe nach unterscheidet man z. B. bei französischem Kolophonium im Handel 15 Typen. Nimmt man außer der Farbe noch andere Merkmale hinzu, wie Herkunft, chemische

oder physikalische Kennzahlen oder dergl., so wächst die Zahl der Harzsorten derart, daß für den Verarbeiter jede neue Sendung einen Rohstoff darstellt, auf den er unter Umständen seine Fabrikation neu einstellen muß. Ich erinnere in dieser Beziehung nur an die Fabrikation des Heftpflasters. Manche Naturharze zeichnen sich geradezu dadurch aus, daß sie, obwohl sie zu einer Gattung gezählt werden, von grundverschiedener stofflicher Zusammensetzung sind. Kolophonium, Benzoe, Aloe z. B. enthalten je nach ihrer Herkunft wesentliche Inhaltsstoffe verschiedener Art oder solche gleicher Art in ganz verschiedenen Mengen.

Unter diesen Gesichtspunkten sind bei den Naturharzen die sog. Kennzahlen zu bewerten, deren man sich bedient, um Harze zu charakterisieren, die also keineswegs Konstanten sind.

Ursprünglich hat man, indem man die Methoden der Fettchemie auf Harz übertrug und dann auch hier nicht ganz zutreffend von Konstanten sprach, bei Harzen und Balsamen Identitäts- und Wertbestimmungen ausgeführt. Wir haben aber erfahren, daß hier weit mehr als bei Fetten und Oelen sich Schwankungen in erheblichen Grenzen zeigen, weil die Harze und Balsame viel kompliziertere Gemenge sind, als die ersteren.

Dazu kommen nun noch die Unterschiede, welche in den Arbeitsmethoden liegen. Wenn schon bei der Charakterisierung der Fette das Ergebnis ganz wesentlich beeinflußt wird von der angewandten Methode und von der Ausführung der Methode, so ist das bei den Harzen naturgemäß in nicht geringerem Maße der Fall. Abgesehen von gelegentlicher Isolierung wohl charakterisierter Einzelbestandteile handelt es sich auch hier um sog. konventionelle Methoden, die wie etwa die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl nur bei Innehaltung aller Versuchsbedingungen zum Vergleich brauchbare und übereinstimmende Ergebnisse erzielen lassen.

Nun besteht ja — so sollte man zunächst glauben — ein beachtenswerter Unterschied der Kunstharzfabrikation gegenüber der Gewinnung von Naturprodukten darin, daß man unter Einhaltung stets gleicher Verfahren zu gleichen Produkten gelangen könne. Aber ich glaube, daß diese Annahme nur sehr bedingten Wert hat.

Einmal habe ich festgestellt, daß Kunstharze gleicher Benennung, jedenfalls nach gleichem Patent hergestellt, zu verschiedenen Zeiten vom Hersteller bezogen, ungleich ausfielen. Schon die Bestimmung des Verbrennungsrückstandes führte zu verschiedenen Resultaten. Sodann auch zeigte sich im einzelnen, daß die Bestimmung von Kennzahlen auch hier nur unter gleichen Versuchsbedingungen übereinstimmende Ergebnisse zeitigte.

Für die erstere Tatsache gibt der Wortlaut der Patentschriften bereits eine Erklärung, beispielsweise die Angaben zu D.R.P. 407 668, die ich als Einlage beifüge.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man zu vorzüglichen Harzen gelangt, wenn man Mischungen von aromatischen Oxydverbindungen, Phenolen, Naphtholen usw. mit cyclischen Ketonen, wie Cyclohexanon, Cyclopentanon oder ihren Homologen, und aliphatischen oder aromatischen Aldehyden kondensiert. Man kann mit oder ohne Kondensationsmittel arbeiten, die Kondensationsmittel können z. B. aus Mineralsäuren oder organischen Säuren oder sauren Salzen, aus anorganischen oder organischen, basisch wirkenden Stoffen bestehen. Die Anwendung von Druck ist oft nützlich, aber meist nicht notwendig.

Die Eigenschaften der erhaltenen Harze, wie Härte, Löslichkeit, Farbe, können durch Aenderung der Kondensationsmittel und der Mengen-, Temperatur- und Druckverhältnisse weitgehend beeinflußt werden. Die Harze sind in verdünnten Lösungen von Alkalien und Alkalicarbonaten teilweise löslich, viele von ihnen sind auch in Leinöl löslich.

Beispiel 1.

100 Teile Cyclohexanon, 96 Teile Phenol, 2 Teile Ätzkali werden bei etwa 100° unter Rühren allmählich mit 310 Teilen 30prozentiger Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wird während etwa drei Tagen im schwachen Sieden gehalten. Das erhaltene Harz wird durch Waschen und nachheriges Schmelzen im Vakuum bei etwa 120° gereinigt. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Benzol.

Beispiel 2.

98 Teile Cyclohexanon, 108 Teile Rohkresol, 210 Teile Formaldehyd, 30prozentig, 40 Teile Dicyclohexylamin werden so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Harzbildung beendet ist; dann werden die öligen Bestandteile mit Dampf abgeblasen, und das Harz wird im Vakuum geschmolzen. Man erhält ein schönes, benzollösliches, springhartes Harz.

Beispiel 3.

28 Teile Cyclohexanon, 24 Teile Phenol, 83 Teile Formaldehyd, 30prozentig, 10 Teile Ameisensäure werden zusammen 27 Stunden im Sieden erhalten. Das Harz wird durch Blasen mit Dampf und Schmelzen im Vakuum gereinigt. Man erhält 55 Teile eines klaren, gelbrötlichen, springharten, spritlöslichen Harzes.

Beispiel 4.

98 Teile Cyclohexanon, 144 Teile α-Naphthol, 210 Teile Formaldehyd, 30prozentig, 2 Teile konzentrierte Salzsäure werden drei Stunden im schwachen Sieden gehalten. Man erhält nach der Reinigung 230 Teile eines rötlichen, springharten Harzes.

Beispiel 5.

112 Teile Methylcyclohexanon, 96 Teile Phenol, 210 Teile Formaldehyd, 30prozentig, 40 Teile Dicyclohexylamin werden 28 Stunden gekocht. Das Wasser wird mit Wasserdampf geblasen und im Vakuum geschmolzen. Man erhält ein helles, sprödes Harz.

Beispiel 6.

98 Teile Cyclohexanon, 94 Teile Phenol, 110 Teile Benzaldehyd, 10 Teile konzentrierte Salzsäure werden bis zur Harzbildung bei Siedetemperatur gehalten. Das Harz wird in üblicher Weise gereinigt und liefert nach dem Schmelzen im Vakuum ein rötlichgelbes, in Benzol und anderen Lösungsmitteln lösliches Harz.

Beispiel 7.

98 Teile Cyclohexanon, 94 Teile Phenol, 50 Teile Paraldehyd, 4 Teile Ätzkali werden im Schüttelautoklaven auf 200° erhitzt. Das erhaltene hellgelbe Harz wird in üblicher Weise gereinigt und geschmolzen. Es löst sich in Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln.

Beispiel 8.

56 Teile Cyclohexanon, 48 Teile Phenol, 160 Teile 30prozentige Formaldehydlösung werden 5 bis 6 Tage unter Rückfluß gekocht. Man erhält hellgelbes, klares, hartes Harz, welches sich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln löst.

Man wird nicht erwarten können, daß bei allen diesen Verfahren stets ein gleichartiges Produkt erhalten wird; insbesondere wenn man noch die individuellen Arbeitsweisen, Reaktionsführung, Reinigungsart der Reaktionsprodukte, Art und Menge der Kondensationsmittel u. ä. m. in Betracht zieht. Es handelt sich eben um ganz andere Erzeugnisse der Industrie als etwa um chemische Verbindungen wie z. B. Acetanilid, Pottasche oder Kaliumchlorat; mehr um „galenische" als um chemische Präparate, selbst dann, wenn man davon absehen wollte, daß die Produkte je nach der gewünschten Beschaffenheit mit Zuschlägen aller Art versehen zu werden pflegen. Eine nicht weniger große Rolle spielt natürlich für die Gestaltung der Produkte außerdem auch das Ausgangsmaterial bezw. die unterschiedliche Reinheit desselben.

Das viel angewandte sog. technische Kresol beispielsweise, welches die drei Isomeren in sehr wechselndem Verhältnis enthält, ist mit Homologen wie Xylenolen und Verunreinigungen wie Pyridinbasen behaftet.

Schließlich sind auch Mischungen verschiedener Harze, sowohl von Kunstharzen untereinander als auch mit Naturharzen üblich und zwar in allen Variationen.

Unter solchen Verhältnissen liegt es auf der Hand, daß die Zahl der möglichen Variationen auch in einer engeren Gruppe von Kunstharzprodukten unbegrenzt ist und jedenfalls den Schwankungen in der Zusammensetzung der Naturprodukte nicht nachsteht.

Kennzeichen oder Kennzahlen sind von diesen Varianten bedingt hier wie dort und demgemäß zu bewerten.

Die Technik, welche auf gewisse von dem Verwendungszweck bedingte Eigenschaftsmerkmale Wert legt, berücksichtigt Farbe, Geruch, Dichte, Konsistenz, Verbrennungsrückstand, Lichtbeständigkeit, Härtbarkeit, Schmelzpunkt, bezw. Erweichungspunkt, Filmbildung, und vor allem die Löslichkeitsverhältnisse.

Für die Prüfung der Naturharze haben sich in Anlehnung an die Fettchemie noch weitere Merkmale eingebürgert wie Säurezahl, direkt oder indirekt bestimmt, Verseifungszahl, kalt oder warm bestimmt, Esterzahl, Jodzahl, Acetylzahl u. a. m.

Bei der Charakterisierung voranzustellen sind natürlich die Materialien, aus denen die betreffenden Harze hergestellt wurden, soweit seitens der Hersteller Angaben gemacht worden sind.

Es gelangten zur Untersuchung:

A. Von Phenolharzen
Bakelit A und
Neoresit.

B. Von Cyclohexanonharzen Kondensate mit
Formaldehyd,
Alkoholat,
Acetaldehyd und
Phenol mit Formaldehyd.

Die Proben wurden mir von der Bakelite-Gesellschaft, Erkner-Berlin, und von der J. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, in dankenswerter Weise überlassen.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Ausgangsmaterialien.

A. Phenol-Harze.

Bakelit A und Neoresit aus Phenol, d. h. Phenol selbst und die Kresole als sog. technisches Kresol, Cresolum crudum oder Rohkresol; Formaldehyd, welcher meist wenig Ameisensäure, oft größere Mengen Methylalkohol enthält. Außerdem kommt Formaldehyd vor allem noch in polymerisiertem Zustande (Trioxymethylen, Polyoxymethylen, Paraformaldehyd) sowie auch Hexamethylentetramin zur Anwendung.

Die zur Herstellung der Kunstharze benutzten Kondensationsmittel und Zusatzstoffe waren bei allen von mir bearbeiteten Proben unbekannt.

B. Cyclohexanon-Harze.

Cyclohexanon, übrigens ein Reduktionsprodukt von Phenolen, Natriumalkoholat, Acetaldehyd und Formaldehyd, auch unter Zusatz von Phenol. Nähere Angaben fehlten und sind auch aus den Patentschriften nicht zu ersehen, da diese, wie auch sonst üblich, in diesem Falle sozusagen alle Möglichkeiten offen lassen.

Merkmale der Kunstharze.

Uebersicht I.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Bezeichnung	Bakelit A	Neoresit	Cyclohexanon-Formaldehyd	Cyclohexanon-Alkoholat	Cyclohexanon-Acetaldehyd	Cyclohexanon-Phenol.-, Formaldehyd
D.R.P. Nr. . . .	—	—	339 107	337 993	103 747	407 668
Farbe	braun	braun	dunkelgelb	hellgelb	hellgelb	dunkelgelb
Geruch	phenolig	phenolig	ohne	ohne	ohne	ohne
Asche %	0,05	0,12	0,40	0,24	0,14	0,10
Schmelzpunkt . .	—	—	122—128	68 - 70	67—72	64 - 68
Säurezahl . . .	4,5	5,3	1,3	1,2	2,6	13,0
Verseifungszahl $\frac{K}{48}$	44,1	34,3	14,0	6,3	17,5	30,1
„ $\frac{h}{1}$	45,0	35,1	10,5	11,2	18,1	33,6
Jodverbrauch 24 St.	134,0	127,5	193,0	115.1	117,0	150,0
Autoxydation . .	—	—	—	—	—	—
Natronlauge 50 % h	gelöst	gelöst	—	—	—	—
„ 15 % k	langsam	dgl.	—	—	—	—
Ammoniak 10 % .	teilw.	gelöst	—	—	—	—
Salzsäure 25 % .	—	—	—	—	—	—
Luminiszenz *)						
1. Stücke Farbe .	grünlichbraun	grünlichbraun	gelbbraun	gelb	gelb	braungrün
Leuchten .	--	--	1 bläul.	4 hellbl.	2 bläulich	1 gelb
2. Pulver Farbe .	grünlichbraun	grünlichbraun	gelb	gelb	gelb	braungrün
Leuchten .	--	--	4 graubl.	5 lichtbl.	5 lichtbl.	1 gelb
3. Lösung Farbe .	orangebraun	orangebraun	gelbbraun	milchig	milchig	olivgelb
Leuchten .	--	--	5 blau	5 weiß	5 weißblau	--

*) -- bedeutet: nicht aufleuchtend.
1 = schwaches Leuchten.
2 = leuchtet.
3 = deutliches Leuchten.
4 = starkes Leuchten.
5 = sehr starkes Leuchten.

Die Charakterisierung der Harze.

Asche.

Der Verbrennungsrückstand wurde im Porzellantiegel von 1 g Harz hergestellt. Die Harze schwelten, nachdem sie bei kleinster Flamme zusammengeschmolzen waren, mit stark rußender Flamme ab. Einige neigten stark zum Ueberfließen. Auslaugen der Kohle war in keinem Fall erforderlich. Die geringen Rückstände, die jedes organische Produkt aufweist, besagen nichts.

Schmelzpunkt.

Die in der Pharmakopoea Helvet. IV. angegebenen Versuchsbedingungen wurden eingehalten. Von einem Schmelz-„Punkt" zu sprechen, geht auch bei den Kunstharzen nicht gut an. Wie bei den Naturharzen der Schmelzpunkt als diagnostisches Merkmal von geringem Wert ist, so liegen die Verhältnisse auch bei den hier untersuchten Kunstharzen. Die erste Temperatur gibt an, wann die Substanz in der Kapillare anfing zu sintern, die zweite Zahl, wann sie begann zusammenzufließen oder durchscheinend wurde.

Säurezahl.

Die hellen Harze (Nr. 4 und 5) wurden in neutralisiertem Benzol-Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ Normallauge direkt neutralisiert.

Bei den übrigen dunkleren Harzen wurde folgende von Albert empfohlene Methode angewandt mit einer kleinen Abänderung bezüglich der Mengenverhältnisse.

2 g Harz wurden in einem Kolben in 50 cm^3 neutralisiertem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Alkohol 96% gelöst. Dann wurden 50 cm^3 gesättigter, ebenfalls neutraler Kochsalzlösung sowie noch ein Teelöffel voll Kochsalz und 20 Tropfen einer 1% Phenolphthaleinlösung zugegeben. Titriert wurde mit wässriger $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Schütteln bis auf rosa Färbung. Nun gab ich ebensoviel Alkohol-Benzol zu, als Lauge benötigt wurde und dann noch etwa 1 cm^3 Lauge, bis die Mischung intensiv karminrot wurde. Der Ueberschuß wurde sodann sofort mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert, wobei der Umschlag auf weiß in der Kochsalzlösung gut zu erkennen war, sofern nur umgeschwenkt wurde und man eine kurze Weile stehen ließ. Die Zahlenangabe bezieht sich wie immer auf Milligramm KOH in

1 g Substanz. Die gefundenen Werte sind natürlich sehr niedrig, 1,2—13,0. Sofern den Aldehyd-Kondensaten nicht nach der Verharzung säurehaltige Produkte wie Kolophonium zugesetzt werden, oder etwa benutzte säurehaltige Kondensationsmittel durch Auswaschen restlos beseitigt werden, mag eine echte Säurezahl kaum vorliegen. Jedenfalls sind in den vorliegenden Kunstharzen freie Säuren oder sonstige Alkalibinder nicht als Reaktionsprodukt aufgetreten. Läge eine nennenswerte Acidität vor, so wäre zunächst an Kondensationsmittel oder Zuschläge und in zweiter Linie an Zusatz natürlicher Harze zu denken. Den Wert, den die Bestimmung der Säurezahl in manchen Naturharzen hat, besitzt sie hier — sofern nicht eben Gemische vorliegen — nicht.

Zu der oben geschilderten A l b e r t ' schen Methode wäre noch zu sagen, daß sie empfehlenswert ist. Sie hat den Wert einer indirekten, brachte aber hier bei Abwesenheit von Harzsäuren, wie ein Versuch zeigte, keinen Unterschied gegenüber der direkten Titration im Ergebnis zustande. Der Zusatz des Kochsalzes, bezw. einer gesättigten Lösung hat gegenüber der Verwendung destillierten Wassers den Vorteil, daß erstere sich schneller abscheidet. Eine große Menge Lösungsmittel verhütet das Zusammenballen des ausgefällten Harzes, also das Einschließen nicht abgesättigter Stoffe.

Verseifungszahl.

Die kalte Verseifung wurde mit 20 cm^3 Normallauge auf 2 g gelöstes Harz über 48 Stunden ausgeführt, die heiße unter gleichen Mengenverhältnissen in ½ Stunde a u f dem siedenden Wasserbad. Bei den dunklen Harzen wurde die Titration analog der Albert'schen Methode unter Zugabe von viel (300—400 cm^3) Kochsalzlösung unschwer zu Ende geführt. Diese Ausführung ließe sich anstelle der gelegentlichen Uebung mit Zugabe von Wasser beispielsweise bei Balsamen u. ä. Stoffen gut übertragen.

Worauf der Alkaliverbrauch, welcher hier durchweg zu Ende geführt war, zurückzuführen ist, ist zu einem gewissen Teil leicht zu sehen, nämlich offenbar auf Reste freier Phenole; von Interesse also, daß das übrige Phenol u n t e r d e n g e g e b e n e n V e r h ä l t n i s s e n der Einwirkung entzogen war. Die freien Phenole machten sich bereits durch den Geruch bemerkbar. Eine Esterzerlegung, wie wir sie bei Naturharzen finden, und wie sie dort durch die Verseifungszahl gekennzeichnet wird, dürfte hier für die noch verbleibenden Restwerte kaum in Frage kommen — sofern wiederum, wie hier, kein Naturharz zugesetzt wurde.

Jodverbrauch.

In der Absicht, die „Jodzahl" bei meinen Harzen zu bestimmen, ging ich erst aus von der Methode des Arzneibuchs mit Jodmonobromid. Es entstanden aber bei Zugabe der Lösung in das gelöste Harz jedesmal dunkelrote, kompakte Fällungen, die schwer wieder in Lösung gingen. Ich kehrte deshalb nach vielen vergeblichen Versuchen, durch Modifikation die Ausfällung zu verhüten, zur altgewohnten Hübel'schen Lösung zurück. Bei dem Bemühen, eine Zeitspanne ausfindig zu machen, nach welcher eine glatte Addition beendet war, stellte ich fest, daß nach einer Stunde wohl bereits die Hauptmenge Jod gebunden war, daß aber der Verbrauch nicht zu Ende war, sondern nach 24 Stunden noch um 20% zugenommen hatte. Z. B.

Zeit	1 Stunde	2½ Stunden	4 Stunden	24 Stunden
Jod	96,2	98,5	99,4	117,0

Ich habe dann bei 24stündiger Einwirkung Verbrauch von 115 bis 193 mg festgestellt, ohne daß hiermit ein Endzustand erreicht war. Noch längere Einwirkung ist jedoch zwecklos wegen mangelhafter Genauigkeit.

Sehr viel aufnahmefähiger als seine Kondensate erwies sich das Cyclohexanon selber. 0,95 g brauchten in 5 Tagen nach und nach 100 cm^3 Hübl'scher Lösung = 1,1 g Jod, ohne eine Sättigung zu zeigen. Natürlich ist hier und auch wohl bei den Harzen von einer „Jodzahl" als einem Kriterium ungesättigter Verbindungen keine Rede. Bei den Naturharzen spielt ja schon die Jodzahl eine untergeordnete Rolle und findet Anwendung allenfalls zum Kolophoniumnachweis. Es möge also nur festgestellt sein, daß Kunstharze auch ohne Kolophoniumzusatz Jod aufnehmen können.

Autoxydation.

Der Versuch wurde in der im Berner Pharmazeutischen Institut vielfach geübten Weise ausgeführt, daß 20 g frisch gepulvertes Harz in einem Kolben mit zweifach gebogenem 2 mm weitem Glasrohr, dessen 2. Schenkel in ein Gefäß mit Quecksilber tauchte, längere Zeit beiseite gestellt wurde. Das Niveau des Quecksilbers in dem Rohr wurde täglich beobachtet. Für luftdichten Abschluß des Kolbens sowie für Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde gesorgt.

Keines der untersuchten und auf der Uebersichtstabelle vermerkten Kunstharze zeigte eine Sauerstoffaufnahme. Dagegen hatte ein der Nr. 3 entsprechendes und ebenso bezeichnetes älteres

Muster zu Beginn meiner Arbeiten eine Steighöhe von 7,5 cm in 7 Tagen erreicht.

Der Versuch wurde mit dieser Probe 4 Wochen lang fortgesetzt. Es trat aber keine weitere Veränderung mehr ein. Auch die Proben 4, 5 und 6 wurden 4 Wochen in Beobachtung gehalten, ohne daß eine Autoxydation stattfand. Mithin sind Aldehydharze nicht grundsätzlich unoxydierbar; es ist nur erwiesen, daß die Reaktionsführung bei ihrer Herstellung im allgemeinen so ist, daß Autoxydierbarkeit nicht mehr besteht. Da diese Eigenschaft für die technische Verwendung von großem Vorteil ist, insbesondere als ein Kriterium für Licht- und Luftbeständigkeit, so dürfte hier ein beabsichtigter Erfolg vorliegen.

Luminiscenserscheinung im filtrierten ultravioletten Licht.

Zu diesen Beobachtungen wurde die Analysen-Quarzlampe von Häreus benutzt. Zunächst wurden ganze Stücke untersucht. Es zeigte sich, daß diese Art der Betrachtung kein gutes Bild gibt. Auch jene Harze, die sehr starke Fluoreszenzerscheinungen aufweisen, absorbierten das ultraviolette Licht in den oberen Schichten. Je nach der Gestaltung der Stücke und besonders nach der Frische der Bruchflächen ist die Erscheinung recht verschieden. Wurde ein Stück zerschlagen und neben ein altes gleicher Größe gelegt, so zeigten die neuen Bruchstücke ein viel stärkeres Aufleuchten. Je kleiner die Bruchstücke waren, um so intensiver war das Leuchten. Deshalb wurden alle Harze in zweiter Linie in frisch gepulvertem Zustande betrachtet.

Zweifellos kommt der Methode der Luminiscenz-Analyse bei den Harzen und speziell auch bei den Kunstharzen eine große Bedeutung zu. Jedoch — das sei auch vorweg betont — man muß die Erscheinungen selber sehen. Bildlich darstellen lassen sie sich vorerst nicht und die Beschreibung mit Worten kann nur eine ganz rohe Wiedergabe des optischen Eindruckes bringen. Bestimmt wird man bald auf diesem Gebiete die verschiedensten Angaben in der Literatur finden. Vorerst aber müssen sich die Angaben noch auf Worte oder Zeichen beschränken. Anhaltspunkte bei analytischen Untersuchungen lassen sich infolgedessen nur dann gewinnen, wenn man mit entsprechendem Vergleichsmaterial unmittelbar Vergleiche anstellt. Die besten Aussichten bieten die Lösungen, Indifferenz des Lösungsmittels natürlich vorausgesetzt. Als solches diente mir bei den Phenolharzen Nr. 1 und 2 eine Chloroformacetonmischung, bei den übrigen Chloroform, stets im Verhältnis 1 g : 10 cm^3. Zum Vergleich und als Standardobjekt

wurde stets amer. Kolophonium oder eine Lösung desselben in Chloroform 1 : 10 herangezogen.

Unterschiede in der Erscheinung bei Verwendung der drei Lösungsmittel : Alkohol (frisch destilliert), Aceton und Chloroform nebeneinander für gleiche Mengen des sehr stark leuchtenden Harzes Nr. 4 konnte ich nicht feststellen.

Als bemerkenswertestes Ergebnis war festzustellen, daß die Phenol-Aldehydharze (Nr. 1 und 2) in keiner Phase eine Luminiscenz zeigten. Stücke und Pulver waren grünlich-braun gefärbt, die Lösungen orange bis braun . Wie bei der Verseifung, so machte sich auch hier bei dem Cyclohexanon-Phenolharz Nr. 6 die Gegenwart des Phenols bemerkbar und kam dem reinen Phenolharz entsprechend in der Farbe sowohl als auch in der Leuchtstärke zum Ausdruck. Die Stücke hatten in der Masse die braune Farbe der Phenolharze; an der Oberfläche, besonders an der frischen, leuchtete es sehr schwach gelb, ebenfalls schwach beim Pulver und die Lösung ließ keine Fluorescenz erkennen bei olivgelber Farbe.

Uebersicht IV.

Lösungsversuche.

Von hundert Gramm sind löslich

in Lösungsmittel	1	2	3	4	5	6
	Phenolharze		Cyclohexanon-			
	Bakelit A	Neoresit	Form-aldehyd	Al-koholat	Acet-aldehyd	Phenol u. Form-aldehyd
Alkohol absol. . . .	100	100	43,8	75,4	100	100
Methylalkohol . . .	72,5	75	20,3	49,7	68,9	100
Chloroform	67,6	76	100	100	100	100
Xylol	6	7,9	100	100	100	52,4
Aceton	100	100	68,5	75,9	100	100
Aether	60,8	60,5	74,3	100	100	95,2
Benzol	30	38,4	100	100	100	79,6
Petroläther	8,9	8,5	21,3	93,4	91,6	3,4
Petroleum	—	—	wenig	99,5	97,7	96
Essigäther	100	100	94,6	100	100	100
Olivenöl	100	100	100*)	100	100	100
Leinöl	—	—	100	100	100	100
Cyclohexanon . . .	100	100	100	100	100	100
Terpentinöl	—	4,5	34,1	100	100	6

*) trübe.

Uebersicht V.

Mengen der angewandten Lösungsmittel. cc.

Lösungsmittel	1	2	3	4	5	6
Alkohol absol	20	20	60	50	50	40
Methylalkohol	60	60	60	70	60	60
Chloroform	60	60	20	20	20	20
Xylol	40	40	20	20	20	60
Aceton	20	20	60	60	20	20
Aether	60	80	80	20	20	80
Benzol	60	40	20	20	20	60
Petroläther	40	40	60	60	60	60
Petroleum	—	—	10	20	20	20
Essigäthe	20	20	40	20	20	20
Olivenöl	5	5	5	20	20	20
Leinöl	—	—	5	20	20	5
Cyclohexanon	5	5	5	5	5	5
Terpentinöl	40	40	60	20	20	60

Da die reinen Cyclohexanonharze (ohne Phenolzusatz) durchweg beträchtliche Luminiscenz in schönen blauen Abtönungen hatten, so ist hier festzustellen, daß Phenolharz nicht nur selbst ohne jede Luminiscenz ist, sondern auch die Luminiscenz anderer Kondensate aufzuheben imstande ist.

Klarer noch und intensiver als bei den Harzen wurden die Luminiscenz-Erscheinungen bei den gereinigten Produkten der katalytischen Hydrierung.

Lösungsversuche.

Bei der Löslichkeitsbestimmung eines Harzes ist die Art der Ausführung von Bedeutung. Daher habe ich bei allen Fällen, nur mit Ausnahme des leicht lösenden Cyclohexanons und des fetten Oels nach einer und derselben Art die Versuche durchgeführt. Natürlich war diese eine Art nicht in allen Fällen die beste, um die Lösung zu erzielen. Die Ergebnisse sind aber dafür eindeutig und in der Tabelle klar übersichtlich darstellbar. Angewandt wurde stets 1 g Harz. Stets wurden Splitter möglichst gleicher Größe, nämlich von 4 mm Ausmaß durch Absieben gewonnen. Beim Zerkleinern sich ergebendes Pulver wurde entfernt, um ein Zusammenballen zu vermeiden. Die Splitter wurden in einem leer gewogenen, verschließbaren Kölbchen zunächst stets mit 20 cm^3 Lösungsmittel übergossen und wenn nötig zunächst kalt mehrere Tage lang unter häufigem Umschwenken behandelt. War dann noch ein Teil ungelöst, so wurde vorsichtig, erst gelinde, dann nötigenfalls auch stärker im Wasserbade erwärmt und jedesmal wieder er-

kalten gelassen. Hierbei setzten sich unlösliche Teile meist gut am Boden des Kölbchens ab. In den meisten Fällen konnte die überstehende klare Lösung vom Ungelösten abgegossen werden. Es wurden in solchen Fällen dann so lange wieder je 20 cm^3 neues Lösungsmittel aufgefüllt, als dieses noch etwas aufnahm. Unlösliche Rückstände konnten dann nach sachgemäßem Verdunsten des Lösungsmittels, je nach dessen Siedepunkt, gewogen werden. Nur in einzelnen Fällen war die Benutzung eines Filters nötig. In der Tabelle habe ich die Gewichtsprozente des Löslichen angegeben. In der Nebentabelle die Mengen der angewandten Lösungsmittel.

Uebersicht II.

Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion. Farbenreaktionen.

Nr.	Chloroform		Schwefelsäure		Fluoreszenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung der Porzellanplatte
	sofort	nach 15 Stunden	sofort	nach 15 Stunden		
1	farblos	farblos	rosarot	kaffeebraun	—	farblos
2	farblos	farblos	rosarot	kaffeebraun	—	farblos
3	gelb	farblos	rosarot	rotbraun	—	farblos
4	schwach rot	farblos	gelb	dunkelgelb	schwach	farblos
5	fast farblos	farblos	gelb	dunkelgelb	schwach	farblos
6	blutrot	farblos	blutrot	rotbraun	schwach	farblos

Uebersicht III.

Liebermann'sche Cholestolreaktion. Farbenreaktionen.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Nach Liebermann Eisessig und Schwefelsäure	rosa violett weiss	rosa violett weiss	orange gelbbraun braun braunrot	gelbbraun braun oliv gelblich	gelbbraun braun oliv gelblich	rötlich rotbraun kaffeebraun
auf konzentr. Schwefelsäure gestreut	rosarot	rosarot	gelbbraun	braungelb	braungelb	kaffeebraun
Phloroglucin-Salzsäure	braunrot	braunrot	braun	hellgelb	orangegelb	rötlichbraun
Kupferazetat Petroläther	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

II. Teil.

Katalytische Hydrierung.

1. Bakelit A.

Dieses Harz ist ein Kondensat aus Formalin und Phenolen, ein härtbares Zwischenprodukt. Kalt ist es fest, in der Hand leicht brechbar, wird aber beim Erwärmen klebrig, dickflüssig. An sonstigen wesentlichsten Eigenschaften stelle ich noch heraus: Farbe: dunkelrot-braun. Geruch nach Phenolen. Vollständig löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther. Teilweise löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aether. Luminiscenz negativ; auch in Lösung. Autoxydation negativ; auch in Sauerstoff.

I. Trockene Destillation mit $^1/_2$ Gewichtsteil Zinkstaub.

A. Beschreibung der Destillate.

Stechend riechende, nebelförmige Dämpfe. Dann kam Flüssigkeit, anfangs hell, allmählich gelb bis braun werdend. Bei vermindertem Druck erhielt ich noch einige Tropfen Flüssigkeit. Während die Retorte mit weißem Nebel und Rauch gefüllt war, gab der Boden jetzt nach und wurde eingedrückt. Es betrug das Gesamtdestillat 42 g aus 60 g Harz. Dieses wurde in Aether gelöst und im Scheidetrichter mit 2% Natronlauge sehr oft ausgeschüttelt, im ganzen verbrauchte ich 1,4 Liter Lauge. Die Lauge war erst dunkel, dann grün bis hellgelb gefärbt. Die vom Aether befreite Lauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, es entstand eine tiefdunkelrote Ausfällung in Form öliger Tropfen. Sie ließ sich mit Aether wiederum aus der wässerigen Mischung ausschütteln. Diese aetherische Lösung gab an Wasser wieder grüne Lösung ab. Die Substanz war also in Wasser und in Aether löslich. Nach dem Geruch lagen wohl Phenole vor, jedoch nicht reine; auch Kresole und Pyridin nahm ich wahr. Mit Eisenchlorid und mit Bromwasser traten starke Phenolreaktionen ein. Der Siedepunkt des Hauptanteils betrug 195° bis 210°.

Die ausgeschüttelte Aetherlösung gab an verdünnte Schwefelsäure nichts ab. Sie wurde mit Wasser gereinigt. Nach dem Uebertreiben des Aethers blieben nur einige Tropfen rotbrauner

Schmiere, die sich als teerige Verunreinigungen roher Kresole zu erkennen gaben.

B. Der Retortenrückstand wurde nacheinander mit Aether, Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen. Nur der Aether nahm noch Reste der destillierbaren Flüssigkeiten auf, die wie oben identifiziert wurden. Die andern Lösungsmittel griffen nicht an.

II. Trockene Destillation mit $^1/_2$ Gewichtsteil gebranntem Kalk.

A. Beschreibung der Destillate.

Die Destillate waren den vorigen sehr ähnlich; stechend riechende Dämpfe und Geruch nach Formaldehyd. Nun bemerkte ich eine gelbe, bis gelbbraune Füssigkeit, bei Druckverminderung noch einige braune Tropfen, dann hob sich der poröse Inhalt in der Retorte vom Boden ab und die Retorte zersprang alsbald. Aus 50 g Harz gewann ich nur 12 g Ausbeute. Diese, in 60 cc Aether gelöst, wurden mit 2% Natronlauge erschöpft. Nach Verbrauch von 800 cc Lauge gab letztere auf Uebersäuerung nur noch geringe Opaleszenz. Die Lauge war braun gefärbt. Sie hellte auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure auf und es schied sich eine ölartige Flüssigkeit ab mit Geruch nach Phenol, Kresol.

Die ätherische Lösung des Destillats hinterließ nach Vertreibung des Aethers nur einige Tropfen ebenfalls nach Kresolen riechender Substanz. Sie war in Alkohol löslich und trübte sich auf Zugabe von Wasser. Nach einigen Tagen hatten sich einige Tropfen klebriger Substanz abgeschieden, gleichfalls Verunreinigungen der rohen Karbolsäure.

B. Retortenrückstand.

Dieser wurde zerkleinert und erst mit Aether übergossen. Es entstand eine rotbraune, stark an den Glaswänden und über den Rand kletternde Lösung. Der Rückstand wurde in eine Soxhletsche Extraktionshülse umgefüllt und 5 Tage lang mit Aether und sodann mit Chloroform ausgezogen. Die Auszüge hinterließen eine rote harzige Schmiere, die sich in den organischen Lösungsmitteln auflöste, jedoch an Wasser nichts abgab. Lösungen in Alkohol, Aether und Chloroform ergaben nach langem Stehen im Kühlen immer wieder dieselbe Schmiere, keine Kristalle. Ein heißer, wässeriger Auszug ergab ebenfalls keine Kristallbildung.

Ergebnis: Das Harz zerfiel bei trockener Destillation wieder in die Ausgangsmaterialien.

Außer Formaldehyd dürften das die Bestandteile des Cresolum crudum, der rohen Karbolsäure gewesen sein.

2. Neoresit.

Dieses Harz war nach den physikalischen Eigenschaften ebenfalls kein „Endprodukt", wie der Name (Resite) vielleicht vermuten ließ. Leicht brechbar, etwas härter als Bakelit A, war es von Farbe dunkelbraun. Der Geruch nach Phenol war etwas schwächer. Die Löslichkeit wie Bakelit A: In Alkohol, Aceton und Essigäther vollkommen; in Methylalkohol, Chloroform und Aether nur zu 60—70%.

Luminiscenz, auch in gelöstem Zustand negativ. Autoxydation, auch in Sauerstoff negativ.

I. Trockene Destillation mit Zinkstaub.

A. Beschreibung des Vorgangs und der Destillate.

Ich ging von gleichen Teilen aus. Bei der langsam eingeleiteten Reaktion war eine Zeitlang lebhafte Gasentwicklung zu bemerken. Es schlugen sich erst einige Tropfen wasserheller Flüssigkeit nieder, und erst bei stärkerem Erhitzen traten gefärbte, schwerere Produkte auf. Aus 70 g Harz wurden nur 15 g Destillat aufgefangen. Da die Retorte bald platzte und der Inhalt dabei z. T. verbrannte, wurde der Versuch wiederholt und hierbei nochmals 20 g gewonnen. Die in Aether gelösten Destillate wurden mit 5% Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei mußte der Aether öfter aufgefüllt werden, damit sich die beiden Phasen schneller trennten. Nach Verbrauch von ¾ l Lauge gab eine Probe nach Uebersäuerung keine Trübung mehr. Nach Abdunsten des Aethers beobachtete ich Phenolgeruch.

Die Lauge war erst gelbbraun gefärbt, die letzten Ausschüttelungen gelbgrün. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat erst eine milchige (emulsionartige) Trübung auf. Eine Probe mit gleichem Volumen Aether geschüttelt klärte auf. Nach 2tägigem Stehen sammelte sich eine ölige Flüssigkeit, die durch den Scheidetrichter abgetrennt wurde. Es waren etwa 12 cc, die in genügend Wasser löslich waren und mit Eisenchlorid und Bromwasser die Phenolreaktion gaben.

Die mit Lauge erschöpfte Aetherlösung wurde mit Wasser gereinigt und eingedunstet. Es blieb kein nennenswerter Rückstand, nur wenige phenolartig riechende Tropfen.

B. Der Rückstand in der zweiten Retorte wurde mit heißem Chloroform ausgewaschen. Das Chloroform hinterließ nach dem Uebertreiben eine rote, klebrige Flüssigkeit, die nur von organischen Lösungsmitteln aufgenommen, vom Wasser nicht benetzt wurde. Da sich auf keine Weise eine Kristallisation aus Lösungsmitteln erzielen ließ, versuchte ich die Sublimation, indem ich Substanz auf ein Nickelblech strich, einen Trichter darauf stülpte und in vielen Etappen erhitzte. Dabei wurde jedesmal abgekühlt, wenn sich der Trichter mit Rauch gefüllt hatte, oft bis zum andern Tag stehen gelassen. Das wurde fortgesetzt, bis die Substanz verkohlt war. Es traten immer nur homogene ölige Tropfen, bezw. ein solcher Belag auf, nie ein kristallinischer Beschlag. Auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte zeigte sich keine Veränderung. Ich brachte nun diese öligen Substanzen wieder durch Aether gelöst in eine neue Retorte, setzte einen Löffel voll Zinkstaub zu, trieb den Aether ab und destillierte zuletzt unter vermindertem Druck wieder über. Der Vorgang war jetzt fast derselbe wie oben bei der ersten Destillation beschrieben, das gewonnene Destillat war das gleiche. Es löste sich in verdünnter Lauge und gab isoliert und in Wasser gelöst die Phenolreaktionen.

Ergebnis: Der Verlauf war derselbe wie bei Bakelit. Das Harz gab bei der katalytischen Hydrierung Phenole.

3. Harz aus Cyclohexanon und Formaldehyd.

Die wesentlichsten Eigenschaften sind folgende: Dunkelgelb, fast geruchlos, spröde, zerbrechbar. Löslich in Chloroform, Xylol, Benzol, Essigäther ganz. Gegen Reagenzien indifferent.

Luminiscenz: Pulver graublau, Lösung blau, sehr stark. Autoxydation negativ.

I. Trockene Destillation mit Zinkstaub.

Aus 250 g Harz und 125 g Zinkstaub gingen zunächst Nebel von stechendem Geruch (Formalin) ab. Unter vorsichtiger Erhitzung und unter Druckverminderung gingen insgesamt 190 g Flüssigkeit über. Die ersten flüssigen Anteile waren hell und leichtflüssig, allmählich wurde das Destillat dickflüssiger und dunkler. Die Destillation wurde abgebrochen, als nur noch ein schwarzer, kohleartiger Rückstand blieb, der unter Spritzen

Rauch ausstieß. Das Destillat wurde in Aether gelöst und mit verdünnter Natronlauge öfter ausgeschüttelt; darauf mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, ohne daß diese etwas aufnahmen. Es wurde getrocknet, der Aether sorgfältig verjagt und nun unter erneutem Zinkstaubzusatz rektifiziert. Die Siedetemperatur stieg kontinuierlich, während in gleichem Maße die Viskosität des Destillates abnahm und zum Schluß die Konsistenz wie auch die Farbe der der gelben Vaseline ganz ähnlich war. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

bei 720 mm	1. bis	130°	30 cc	farblos, Geruch stark ätherisch, aromatisch.
	2. „	160°	25 cc	hellgelb, Geruch eigenartig aromatisch, kühlend, terpenartig.
	3. „	260°	55 cc	dunkler, gelb, Geruch etwas schwächer.
	4. „	330°	40 cc	bis gelbgrün.
bei 40 mm	5. über	330°	20 cc	orangerot, erinnert mitunter an Rohöl.

Der Rest war Pech. Die höheren Fraktionen zeigten enorm starke Fluorescenz und Luminiscenz; letztere auch in starker Verdünnung. Beide Erscheinungen stiegen mit dem Siedepunkt oder besser gesagt, der Siedetemperatur; gleicherweise nahm die Farbe zu.

Durch mehrfache Rückdestillationen unter Zinkstaubbeigabe wurde versucht, die Hydrierung zu einem Höchstmaß zu steigern, und engere Siedeintervalle abzugrenzen.

Auf diese Weise wurden folgende Fraktionen abgetrennt, allerdings unter Verlust der zwischenliegenden Substanzmengen.

Fraktion bei:	Luminiscenz:
1. 156—160°	2 hellblau
2. 280—290°	2 hellblau
3. 290—330°	2 hellblau
4. bei 330°	4 lichtblau
5. bei 360°	5 lichtblau

Die Substanzen wurden sofort nach der Destillation in braune Ampullen abgefüllt, bezw. gleich hineingeführt. Für die Elementaranalysen wurden je mehrere in der Mitte erweiterte, nach beiden Seiten lang ausgezogene Glasröhrchen abgefüllt, welche so beschaffen waren, daß sie die Entnahme aus der Ampulle durch Aufsaugen gestatteten. Der Ampulleninhalt wurde zuvor stets durch Schwenken bis zum Verschwinden der Schlieren gemischt. Die letzteren zeigten wohl schon an, daß bei diesen Destillaten immer

noch keine ganz einheitlichen Körper vorlagen, sondern Gemische von vielleicht homologen Substanzen. Demnach sind auch die Ergebnisse der Verbrennungen zu bewerten, die nicht so ausfallen können, wie bei gereinigten Kristallen mit festem Schmelzpunkt.

Die Ergebnisse sind folgende:

1. 156—160°.

0,1617 g verbrannten zu 0,4434 g CO_2 und 0,1518 g H_2O
0,1455 „ „ „ 0,3976 „ „ „ 0,1360 „ „

In Prozenten:	I.	II.
C	74,79	74,51
H	10,50	10,46
O	14,71	15,03

Der besseren Uebersicht halber seien neben diese Ergebnisse einige entsprechende, von mir selbst bestimmten Werte des Cyclohexanons gestellt:

Siedepunkt 150° bei 726 mm.

Elementaranalyse:

I. 0,1219 g verbrannten zu 0,3264 g CO_2 und 0,111 g H_2O
II. 0,1382 „ „ „ 0,3711 „ „ „ 0,1268 „ „

In Prozenten:

	I.	II.	$C_6H_{10}O$
C	73,03	73,23	73,41
H	10,27	10,27	10,28
O	16,70	16,50	16,31

Ferner auch Fraktion 130 bis 140° aus Harz Nr. 4.

im Mittel C = 76,35
H = 10,42
O = 13,22

2. Fraktion 280—290°.

I. 0,1589 g verbrannten zu 0,4958 g CO_2 und 0,1308 g H_2O
II. 0,1818 „ „ „ 0,5670 „ „ „ 0,1572 „ „

In Prozenten:	I.	II.
C	85,10	85,06
H	9,21	9,67
O	5,69	5,27

Die Werte von Destillat 1 liegen somit zwischen denen von Cyclohexanon und von den höheren Fraktionen.

3. Fraktion 290—330°.

0,1419 g verbrannten zu 0,4424 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.

In Prozenten: C = 85,03
H = 8,82
O = 6,15

4. Fraktion 330°.

0,1373 g verbrannten zu 0,4288 g CO_2 und 0,1047 g H_2O.

In Prozenten: C = 85,24
H = 8,53
O = 6,23

5. Fraktion 360°.

I. 0,1323 g verbrannten zu 0,4336 g CO_2 und 0,0879 g H_2O
II. 0,1190 „ „ „ 0,3906 „ „ „ 0,0788 „ „

In Prozenten:	I.	II.	
C	89,38	89,52	
H	7,44	7,41	
O	3,18	3,07	($C_{37}H_{37}O$).

Versuch einer weiteren Hydrierung durch Natrium. Nachdem ich mich längere Zeit mit Hydrierungsversuchen dieser Art beschäftigt hatte, die im einzelnen zu schildern, wegen des gleichartigen Verlaufs nicht nötig ist, fand ich beim Literaturstudium eine Arbeit über das amerikanische Kolophonium, Inaug.-Diss., Bern 1903 von B. Studer. Dort heißt es S. 115 ff. bei Retenstudien wörtlich:

„Auch ich habe einige trockene Destillationen ausgeführt mit Rohkolophonium, mit von ätherischem Oel befreitem Kolophonium, mit amorpher Abietinsäure, bei rascher und langsamer Erhitzung usw. Ich will sogleich bemerken, daß die Resultate nach jeder Methode und mit jedem Material ungefähr dieselben waren, so daß ich nicht auf jede einzelne Destillation eingehen, sondern mich zur Beschreibung des Vorganges an einen Typus halten werde.

75 g Malysäure brachte ich in eine tubulierte, mit Thermometer versehene Retorte und erhitze dieselbe auf dem Sandbade langsam. Zuerst ging brenzlig stechend-riechendes Wasser über, sodann von 144—210° ein leichtflüssiges, stechend-riechendes, hellgelbes Oel, 210—260°, ein ähnliches Produkt, zusammen ca. 10 g. Bei 260—300° destillierte eine sirupartige, aromatisch teerig riechende, hellgelbe opaleszierende Flüssigkeit; von 300—360° ein dickeres Produkt, sonst dem vorigen ähnlich. Ueber 360° tritt noch ein braunes, sirupflüssiges, teerig-phenolartig riechendes Oel über. Die beiden letzten Fraktionen zeigten starkblaue Fluo-

rescenz. In der Retorte blieb nur glänzend schimmernde Kohle zurück."

Vorstehende Schilderung eines Destillationsvorganges bei Malysäure gleicht meinen Beobachtungen bei den häufigen Destillationen der Cyclohexanon-Kondensate wie ein Ei dem andern. B. S t u d e r fährt dann fort:

„Mit einem Teil der höher siedenden Anteile machte ich einzelne, d. h. fraktionsweise Versuche, die Substanzen zu reinigen, durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit 1% Natronhydratlösung und durch Auskochen der wieder von Aether befreiten und gut entwässerten Oele mit Stückchen metallischen Natriums am Rückflußkühler. Die so gereinigten Körper suchte ich nun zu fraktionieren, um, womöglich konstant siedende Körper zur Analyse zu bringen. Es war mir indessen unmöglich, bei irgend einer Fraktion fixe Siedepunkte zu erhalten, die Gewähr für eine einheitliche Substanz geboten hätten. Das Thermometer veränderte sich trotz aller Vorsichtsmaßregeln, Zugluft usw. abzuhalten, fortwährend. Die besten Resultate waren doch nur innert 10° fix. Die dabei übergehenden Oele waren anfangs farblos bis gelblich-hellbraun. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft wurden sie alle dunkler."

— Jedes Wort paßt auf meine Versuche! —

„Ich sah also von einer näheren Analyse dieser Körper ab und stellte den Rest der Fraktionen wie sie waren in die Kälte, um eine allfällige Kristallisation zu erleichtern. Nach ca. 6 Monaten hatten sich in den höchstsiedenden, dunkel gewordenen Anteilen feste Klumpen gebildet, die ich abpreßte und umkristallisierte. Es bildeten sich dabei schuppenförmige, farblose, glänzende Kristalle, die ich trocknete und analysierte. Diese Kristalle waren Reten, $C_{18}H_{18}$."

Meine letzte Fraktion $C_{37}H_{37}O$, also $2C_{18}H_{18}$ und COH. Gestanden hatte meine Fraktion vom Januar bis Mai ohne zu einer Kristallbildung Neigung zu zeigen. War sie nicht rein genug? Es fehlte vielleicht nur noch die Behandlung mit Natrium. Ich versuchte sie also nachzuholen.

4,7 g Substanz, die vollkommen trocken war, füllte ich in einen kleinen Erlenmeyerkolben und gab ein linsengroßes Stück blankes Natrium dazu. Letzteres benetzte sich kaum, ich erwärmte vorsichtig mit aufgesetztem Glasrohr ü b e r dem Wasserbad. Auch bei dieser Temperatur und i m Wasserbad veränderte sich nichts. Darum ging ich allmählich bei kleinster Flamme über ein Drahtnetz mit Asbest. Nun stiegen schließlich Blasen auf, das Natrium verteilte sich, unterstützt durch Umschwenken, in der öligen Substanz. Nachdem ich etwa eine Minute bei dieser Temperatur gelassen hatte, ging mit einem Male eine plötzliche, lebhafte Reaktion durch die Masse, eine dunklere Färbung trat ein und obwohl ich sofort von der Heizplatte zog, war bald die

ganze Masse braunschwarz und krümelig geworden. War eine rückläufige Reaktion erfolgt? wieder Verharzung eingetreten?

Ich übergoß den Kolbeninhalt später mit 96% Alkohol, worin fast alles in Lösung ging. Auch einige kleine überschüssige Natriumkugeln verschwanden.

Am nächsten Tage saßen am Boden des Kolbens sternförmige Kristallisationen, von denen ich die Lösung abgoß. Die wohlgeformten Kristalle konnte ich ohne Verlust mehrere Male mit reinem Alkohol abspülen, während sie fest am Boden des Kölbchens haften blieben.

II. Destillation mit Schwefel.

Zu dieser Destillation wurden nur 50 g verwendet und mit 30 g Schwefel vermengt in eine tubulierte Retorte gebracht. Neben die Vorlage wurde eine Waschflasche mit Natronlauge zwecks Absorption des Schwefelwasserstoffs geschaltet. Bei geringer Erwärmung bereits schmolz die Mischung zusammen und eine lebhafte Reaktion unter Aufschäumen trat ein. Die schwarzbraune, schäumige Masse drang in den Retortenhals ein. Ich mußte die Flamme fortziehen. Beim Erkalten sprang die Retorte entzwei. Ich füllte sie in möglichst zerkleinertem Zustande in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 1 Liter Inhalt und setzte ein weites, langes Glasrohr darauf. Nun wurde die Reaktion fortgeführt, bis das Schäumen aufhörte. Als ich die Heizflamme entfernte, ging auch dieser Kolben entzwei, da einige Tropfen Wasser auf das überhitzte Glas zurücktropften. Der Inhalt wurde nun wieder in eine tubulierte Retorte umgefüllt und unter Druckverminderung die Destillation eingeleitet.

Nachdem 16 g braunschwarze Flüssigkeit übergegangen waren, ging auch diese Retorte aus Jenenser Glas zugrunde, indem sie einbeulte und dann sprang. Die Hauptmenge des Reaktionsgemisches war in der Retorte verblieben und wurde mit Alkohol extrahiert, mit 5 g Schwefel in eine neue Retorte gebracht und vorsichtig nach Abtreiben des Alkohols erhitzt. Es gingen nur noch 4 g Destillat über. Der Rest wurde wieder in Alkohol gelöst und filtriert in offenem Kolben beiseite gestellt. Langsam setzte sich am Boden des Kolbens eine ölige, rote, zähflüssige Masse ab. Ein Teil wurde zu Sublimationsversuchen herausgenommen. Die Sublimate gaben ölige Niederschläge. Die vereinigten Destillate wurden in Aether gelöst, mit 1% Lauge und mit Wasser gereinigt und noch einmal fraktioniert. Sie glichen äußerlich den bei Zinkstaubdestillation beschriebenen Fraktionen. Zu einer genügenden Reinigung zwecks Analyse reichte die Substanz jedoch nicht aus. Ich sah deshalb davon ab.

III. Destillation mit Kalk.

50 g Harz wurden mit ebenso viel gebranntem Kalk gemischt und in einer tubulierten Retorte langsam erhitzt. Die Masse kam nicht recht in Fluß, blieb ziemlich zähflüssig. Ich vergrößerte die Flamme und es gingen dann einige Gramm braune Flüssigkeit über. Nun wurde die Saugpumpe angesetzt. Sobald Druckverminderung eintrat, hob sich der bereits harte, kompakte Inhalt der Retorte vom Boden ab und infolgedessen ging diese alsbald entzwei.

Der nach Erkalten zerstoßene Inhalt wurde mit Alkohol erschöpft. Der Alkohol nahm eine tiefdunkelrote Farbe an. Es wurde filtriert und offen beiseite gestellt. Nach einigen Wochen hatte sich am Boden eine rotbraune, harzige Schmiere abgesetzt. Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn ich einige Kubikzentimeter der Lösung langsam abdunstete auf einem Uhrglas. Letzteres erhitzt zwecks Sublimation, entwickelte zunächst Rauch und gab auch bei weiterer etappenmäßig fortgesetzter Sublimation nur ölige Tropfen oder Beläge, nichts Bemerkenswertes.

Das Destillat wurde mit 1% Natronlauge lange ausgeschüttelt. Die Lauge gab nach Uebersättigen mit Essigsäure eine geringe, flockige Ausscheidung, die nach Auswaschen und Trocknen ein braunes, staubiges Pulver (1—2 Dezigramm) ergab. Unter dem Mikroskop ließ das Pulver keine regelmäßige Struktur erkennen.

Das gereinigte Destillat war rotbraun und wurde aus einem kleinen Kolben fraktioniert. Es gingen zunächst einige wasserhelle, ätherartig riechende Tropfen und dann ebensowenig rötliche Flüssigkeit über. Der Rest im Kolben erstarrte beim Erkalten mit eigenartigen Gebilden, die von öliger Masse eingeschlossen schienen. Eine kleine Probe in Alkohol gelöst, gab beim Abdunsten lediglich den ölartigen Rückstand. Die Sublimation fraktioniert bis zur Verkohlung, ergab nur Tropfen und formlosen Belag. Unter stark vermindertem Druck ließ sich ein Teil aus dem Kolben übertreiben. Die Masse floß nur bei starker Flamme zäh über und war im Destillat von gleicher Beschaffenheit und von gleichem unzugänglichem Wesen wie vorher. Es wurde alles in Alkohol gelöst und beiseite gestellt. Nach einer Woche war nur noch ein harziger Rückstand geblieben.

4. Harz aus Cyclohexanon mit Natriumalkoholat.

Löslich in Alkohol, Chloroform, Xylol, Benzol, Aether, Essigäther, Terpentinöl, Petroleum und fettem Oel. Hellgelb, geruchlos. Gegen Reagenzien indifferent.

Luminiscenz: Pulver lichtblau; Lösung stark weißblau.

Autoxydation negativ; auch in Sauerstoff.

Reinigung und trockene Destillation mit Zinkstaub.

In diesem Falle wurde das Harz vorerst gereinigt, indem ich in Aether löste und erst mit 1% Natriumcarbonat, dann mit 2% Natronlauge sehr oft ausschüttelte. Hierbei entstand eine Grenzfällung, die weder mit Aether noch mit Alkohol verging. Nach mehrwöchigem Stehen waren die Schichten getrennt.

Die Natronlauge blieb farblos und auf Zusatz von Essigsäure klar. Die Sodalösung war leicht gelblich. Mit Essigsäure entstand eine Trübung, welche sich langsam fest zu Boden setzte und durch Dekantieren und Absaugen mit Wasser gereinigt werden konnte. Bei starker Vergrößerung sah man keine Kristalle, sondern runde Tröpfchen, die beim Erwärmen zusammenflossen. Es war Harz, welches als Kolloid in die wässerige Phase übergegangen war.

Das gereinigte und von Aether befreite Harz wurde sodann mit Zinkstaub destilliert. Alsbald ging eine schwachgelbe, schließlich dickflüssiger werdende Flüssigkeit über. Dann wurde der Druck stark vermindert, wodurch noch einige Kubikzentimeter gelbes, zähes Destillat erzielt wurden. Nun traten gelbbraune Dämpfe auf, die die Retorte nicht verließen. Das gesamte Destillat wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, über Zinkstaub rektifiziert und in drei Fraktionen aufgefangen.

Bei 710 mm erhielt ich so:

Bis 100° 20 ccm fast farblos, Geruch nach Aether, dann schwach aromatisch.
„ 300° 60 ccm gelblich, stark aromatisch riechend.
„ 350° 6 ccm gelb.

Bei dieser wie bei den früheren Destillationen stieg das Thermometer stetig an, ohne auf einem Punkte fest zu bleiben, obwohl mit allen Vorsichtsmaßregeln, wie Fernhalten von Zugluft, Heizflammenregulierung usw. gearbeitet wurde. Obwohl die Appara-

tur mit Chlorkalciumrohr verschlossen war, traten Wassertröpfchen auf. Die Destillate zeigten alle eine sehr starke Fluorescenz und blaue Luminiscenz, die auch in starker Verdünnung (2 Tropfen auf 20 ccm Chloroform) noch sehr deutlich war. Die Leuchterscheinungen stiegen mit der Dichte, bezw. dem Siedepunkt, wie auch die Färbung zunahm. Die mittlere Fraktion wurde nun mehrfach rektifiziert unter stets verbesserter Apparatur. Der Zinkstaub wurde scharf vorgetrocknet, ebenfalls die Substanz, wie auch die Luft in der Apparatur. Nach dreimaliger Rektifizierung zeigte sich, daß der Siedepunkt bei 260—275° eine Weile stehen blieb. Es wurden in dieser Temperatur erst etwa 30 ccm gesondert aufgefangen.

Eine untere Fraktion wurde in ähnlicher Weise auf 100—150°, eine zweite auf 130—140° eingeengt, was natürlich mit großem Substanzverlust verbunden war.

Die letzte Fraktion (300—350° bei 710 mm) wurde unter vermindertem Druck zweimal redestilliert, wodurch zuletzt noch einige Kubikzentimeter bei 260° und 40 mm gewonnen wurden.

Nun schritt ich zur Elementaranalyse, wozu stets einige zugeschmolzene Glasröhrchen unmittelbar nach der Destillation gefüllt wurden. Die Verbrennung gestaltete sich äußerst schwierig bei diesen Flüssigkeiten, insofern als sie zu heftig verlief, wenn die Heizflammen nicht ganz vorsichtig reguliert wurden. Nach vielen Mißerfolgen kamen schließlich folgende Ergebnisse zustande:

Elementaranalysen:

1. 100—150° bei 710 mm.

I. 0,1545 g verbrannten zu 0,4547 g CO_2 und 0,1446 g H_2O
II. 0,1332 „ „ „ 0,3951 „ „ „ 0.1242 „ „

In Prozenten:	I.	II.
C	80,27	80,90
H	10,48	10,43
O	9,25	9,67

2. 130—140°.

I. 0,1439 g verbrannten zu 0,4010 g CO_2 und 0,1344 g H_2O.
II. 0,2058 „ „ „ 0,5788 „ „ „ 0,1912 „ „

In Prozenten:	I.	II.	Mittel
C	76,00	76,70	76,35
H	10,45	10,40	10,42
O	13,55	12,90	13,22

3. 260—275°, gelblich.

a) 0,1517 g verbrannten zu 0,4622 g CO_2 und 0,1413 g H_2O.

In Prozenten: C = 83,10
H = 10,42
O = 6,48

Diese Fraktion, welche die wenigst ungünstige schien, um zu einem einheitlichen Stoff zu gelangen, wurde noch einmal unter besonderen Vorsichtsmaßregeln destilliert, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Substanzen, insbesondere auch ihre Lösungen, gegen Luft und Licht empfindlich waren, indem sie sich etwas dunkler färbten. Die Apparatur wurde so gestaltet, daß die ganze Destillation im Wasserstoffstrom verlief, einschließlich Auffangen des Destillates in einer Ampulle. Die sofort in ein Glasrohr eingeschlossene Substanz war nun auch in der Tat fast vollkommen farblos. Die Siedepunkte lagen bei 260—264°. Die Elementaranalysen der so unter allen nur möglichen Vorsichtsmaßregeln gewonnenen Fraktion ergaben folgende Werte:

b) 0,1918 g verbrannten zu 0,5843 g CO_2 und 0,1856 g H_2O
0,1749 „ „ „ 0,5394 „ „ „ 0,1644 „ „
0,1654 „ „ „ 0,5054 „ „ „ 0,1527 „ „

In Prozenten:	II.	III.	I.	Mittel
C	83,09	83,96	83,31	83,49
H	10,83	10,52	10,33	10,56
O	6,08	5,52	6,36	6,00

Vor jeder Verbrennung lag eine neue Destillation. Es ist unmöglich durch Zinkstaub-Destillation die Hydrierung weiter zu bringen als es hier ausgeführt wurde.

4. Fraktion 260° unter 40 mm Druck:

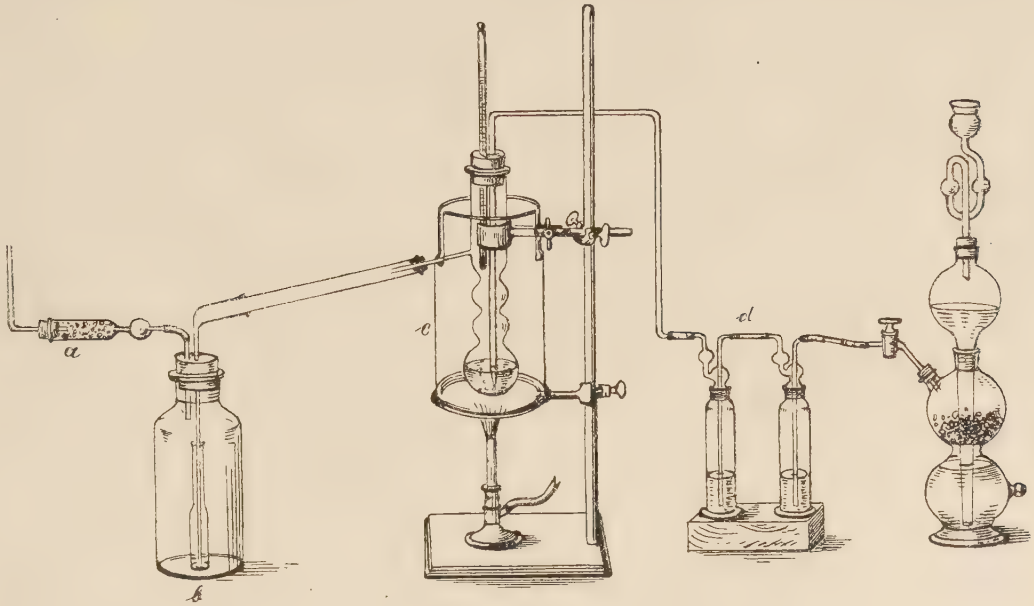
I. 0,1972 g verbrannten zu 0,6296 g CO_2 und 0,1700 g H_2O
II. 0,1526 „ „ „ 0,4879 „ „ „ 0,1324 „ „

In Prozenten:	I.	II.
C	87,09	87,20
H	9,65	9,71
O	3,26	3,09

Die Betrachtung der Destillate unter der Quarzlampe in Chloroformlösung 1 : 10 ergab folgendes:

1. 2 hellblau.
2. 2 hellblau,
3. 4 lichtblau.
4. 5 lichtblau.

Destillation im Wasserstoffstrom in eine zuzuschmelzende Glasampulle.



a) Chlorcalciumrohr.
b) Glasampulle.
c) Schutzzylinder aus Blech gegen Luftzug.
d) Wasserstoff.

5. Harz aus Cyclohexanon mit Acetaldehyd.

Hellbraunes Harz mit zitronengelbem Bruch ohne Geruch. In Aceton, Aether und Alkohol klar löslich. Luminiscenz des Pulvers kaum wahrnehmbar, in alkoholischer Lösung gelb, sehr schwach leuchtend.

Katalytische Hydrierung durch Zinkstaub.

60 g Harz wurden mit gleichem Gewicht Zinkstaub aus einer Retorte destilliert. Erst gingen einige sauer reagierende Tropfen über. Bei weiterer Wärmezufuhr noch einige Kubikzentimeter heller, dünnflüssiger, dann allmählich gelblich werdend, gelb bis tief dunkelrot. Gegen Ende wurde evakuiert und so etwa 35 g gewonnen. In der Retorte blieb nur eine schwarze kohleartige Masse, im oberen Teil hatte sich ein grauer Belag abgesetzt. Der zerstoßene Rückstand gab an organische Lösungsmittel nichts Bemerkenswertes ab.

Das Destillat wurde mit 2% Natronlauge nach Lösen in Aether oft ausgeschüttelt. Nach Verbrauch von ½ l Lauge nahm diese nichts mehr auf. Die Lauge gab mit Essigsäure übersättigt eine geringe braune Trübung, die sich zu Boden setzte und nach Absaugen und Auswaschen mit Wasser nur Spuren eines braunen staubähnlichen Belags ergab. Bei starker Vergrößerung war keine regelmäßige Struktur zu erkennen.

Die abfiltrierte, essigsaure Flüssigkeit gab mit ammoniakalischer Sibernitratlösung eine Reduktion.

Die Aetherlösung wurde noch mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, der Aether abgetrieben nach eintägigem Trocknen mit entwässertem Chlorcalcium. Alsdann wurde die Substanz in einen Fraktionskolben gefüllt und mit einer guten Messerspitze Zinkstaub redestilliert. Folgende Teile wurden gesondert aufgefangen:

I.	bis 150°	7 cc	wasserhell,
II.	„ 300°	18 cc	gelb,
III.	„ 360°	5 cc	rötlichgelb.

Zuletzt bleibt eine zähe Masse in der Apparatur von vaselinähnlicher Beschaffenheit, die nicht mehr abfloß. Ich unterbrach die Destillation, da keine Druckverminderung zu erzielen war und löste mit Aceton und absolutem Alkohol die Reste aus Kolben, Ansatzrohr und Kühlrohr, füllte die Lösung neu ein und trieb das Lösungsmittel ab. Nun wurde der Druck vermindert und es gingen noch einige Kubikzentimeter schweres Oel über. Im Kolben ver-

blieb Pech. Beim Versuch, daraus unter starker Erhitzung und größtmöglichem Vakuum noch etwas zu gewinnen, stießen rotbraune Dämpfe aus, der Kolben explodierte und der Rest des Inhaltes verkohlte.

Die Fraktionen wurden unter der Quarzlampe betrachtet und zeigten eine Luminiscenz:

Nr. I. gelbbläulich-weiß,
„ II. dsgl. stärker,
„ III. bläulich sehr stark, desgl. in Lösung von 2 Tropfen auf 10 cc Chloroform.

Der Geruch war bei I etwas stechend, ätherartig,
bei II stark aromatisch, kühlend,
bei III an „Schweröl" erinnernd.

Von diesen Stoffen wurden bei I und III ohne weitere Vorbereitung Elementaranalysen gemacht. II erlaubte eine nochmalige Rektifizierung, während die andern dazu nicht reichten.

I.	0,1276	g	verbrannten	zu	0,3492	g	CO_2	und	0,1669	g	H_2O
II.	0,1898	„	„	„	0,5792	„	„	„	0,1814	„	„
	0,1516	„	„	„	0,4637	„	„	„	0,1418	„	„
III.	0,1781	„	„	„	0,5802	„	„	„	0,1180	„	„

In Prozenten:

	I.	II.	II.	III.
C	74,64	83,22	83,42	88,85
H	14,65	10,70	10,47	7,25
O	10,07	6,08	6,11	3,90

Zusammenfassung.

Es wurden mehrere auf künstlichem Wege erzeugte Harze nach Arbeitsmethoden, wie sie sich beim Studium der Naturharze herausgebildet haben, untersucht.

Als Objekte dienten Kunstharze aus der Gruppe der Aldehyd-Phenol-, bezw. Aldehyd-Cykloketon-Kondensate. Diese sind als solche geeignet zu einer Verwendung in der Technik als Ersatz von Naturharzen. Ferner sind sie härtbar, d. h. in einen festen, äußerst widerstandsfähigen Endzustand von der Art etwa des fossilen Bernsteins überführbar. Die Typen waren frei von Zusätzen etwaiger Naturharze.

Es hat sich gezeigt, daß die chemischen und die physikalischen Merkmale, insbesondere die Einwirkung von Alkali durch das verschiedene Ausgangsmaterial charakterisiert waren. Die Phenolharze waren einer Einwirkung zugänglicher als die Ketonprodukte und erwiesen sich als lockere Gefüge. Die chemische Resistenz ist eine Folge der entsprechend indifferenten Beschaffenheit der im Harz vorhandenen Produkte.

Sodann wurden die Harze einem Abbau vermittelst der katalytischen Hydrierung unterworfen. Auch hier zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten in der gleichen Richtung: die Phenolharze zerfielen ohne weiteres wieder in die Ausgangskomponenten, in die unveränderten Phenolkörper und Formaldehyd.

Sie sind dadurch leicht qualitativ wie quantitativ zu identifizieren.

Kohlenwasserstoffe, wie sie bei Naturharzkörpern von ähnlicher äußerer Beschaffenheit als grundlegend erkannt wurden, sind unter den Destillationsprodukten dieser Harze nicht vorhanden.

Die Ketonharze dagegen ergaben bei der Hydrierung mit Zinkstaub, Schwefel oder Kalk zwar auch keine Kohlenwasserstoffe; die Dehydrate waren aber hier auch nicht die unveränderten Ausgangskomponenten. Wohl wurde ein kleiner Teil des Cyclohexanons in den Destillaten wiedergefunden. Zum größten Teil jedoch bestanden letztere aus sehr stabilen, sauerstoffhaltigen Ver-

bindungen, welche vom Ausgangsmaterial durchaus verschieden waren und in ihrer äußeren Beschaffenheit eine sehr weitgehende Aehnlichkeit mit den Destillaten zeigten, die früher bereits bei der katalytischen Hydrierung von Naturharzkörpern (Kolophonium) gefunden wurden. Eine Dehydrierung zu vollkommen sauerstoffreinen Körpern ließ sich mit Zinkstaub nicht erreichen.

Auch die Betrachtung der Luminiscenzerscheinungen im filtrierten ultravioletten Licht ergab Unterschiede zwischen beiden Kunstharztypen in gleichem Sinne. Die Phenolharze zeigten nichts von den farbigen Leuchten des Kolophoniums.

Die Ketonharze, wie auch insbesondere ihre Abbauprodukte zeigten die Luminiscenz in starkem Maße, wenn sie ohne Phenole hergestellt waren.

Schließlich sind auch die Ergebnisse der Autoxydationsversuche bemerkenswert. Die geringe oder ganz fehlende Fähigkeit zur Autoxydation unterscheidet die von mir untersuchten Bakelite und Ketonharze von den Albertolen und Kumaronharze. Sie ist wertvoll für die Praxis.

a) Elementaranalysen der Destillate.

Cyclohexanonharz hergestellt mit:

Siedetemperatur	C	H	O	Substanz g	verbrannten zu	
					CO_2	H_2O
1. Formaldehyd.						
156—160°	74,79	10,50	14,71	0,1617	0,4434	0,1518
dgl.	74,51	10,46	15,03	0,1455	0,3976	0,1360
280 - 290°	85,10	9,21	5,69	0,1589	0,4958	0,1308
dgl.	85,06	9,67	5,27	0,1818	0,5670	0,1572
290 - 330°	85,03	8,82	6,15	0,1419	0,4424	0,1119
330°	85,24	8,53	6,23	0,1373	0,4288	0,1047
360°	89,38	7,44	3,18	0,1323	0,4336	0,0879
dgl.	89,52	7,41	3,07	0,1190	0,8906	0,0788
2. Natriumalkoholat.						
100—150°	80,27	10,48	9,25	0,1545	0,4547	0,1426
dgl.	80,90	10,43	9,67	0,1332	0,3951	0,1242
130—140°	76,00	10,45	13,55	0,1439	0,4010	0,1344
dgl.	76,70	10,40	12,90	0,2058	0,5788	0,1912
260—275°	83,10	10,42	6,48	0,1517	0,4622	0,1413
260—264°	83,09	10,83	6,08	0,1918	0,5843	0,1856
dgl.	83,96	10,52	5,52	0,1749	0,5394	0,1644
dgl.	83,31	10,33	6,36	0,1654	0,5054	0,1527
bei 40 mm 260°	87,09	9,65	3,26	0,1972	0,6296	0,1700
dgl.	87,20	9,71	3,09	0,1526	0,4879	0,1324
3. Acetaldehyd.						
bis 150°	74,64	14,65	10,07	0,1276	0,3492	0,1669
150—300°	83,22	10,70	6,08	0,1898	0,5792	0,1814
dgl.	83,42	10,47	6,11	0,1516	0,4637	0,1418
360°	88,85	7,25	3,90	0,1781	0,5802	0,1180
b) des Cyclohexanons.						
150° bei 726 mm	73,03	10,27	16,70	0,1219	0,3264	0,1119
dgl.	73,23	10,27	16,50	0,1382	0,3711	0,1268
$C_6H_{10}O$	73,41	10,28	16,31	—	—	—

Literatur.

1. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 1906.
2. — Methoden der Gewinnung und des Abbaus der Harze in Abderhaldens Handbuch d. biol. Arb. I, 10.
3. Bottler, Harze und Harzindustrie, Bibl. der ges. Technik.
4. K. Dietrich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze.
5. — Harze, in Lunges Handbuch.
6. Döbner, Versuch der Synthese des Guajakharzes, Arch. der Pharm. 1896. 610.
7. Herzog und Kreidl, Kunstharze, Z. f. angew. Chem. 35, 641.
8. Tschirch, Ueber Natur- und Kunstharze, Schw. Ap. Ztg. 1920, 39.
9. Immann, Bildung des Harzes von Polypor. offic. Schweizer Wochenschr. 1909. 11.
10. E. Kirchhoff, Ueber die Anwendung der Analysenquarzlampe im Gummilaboratorium. Kautschuk 4. 24. 1928.

D. R. Patentschriften Nr. 407 668, 339 107, 337 993.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Frühjahr 1929 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Tschirch im pharmazeutischen Institut der Universität Bern begonnen und im Sommer 1930 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Tschirch

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die steten Anregungen und für das große Entgegenkommen, womit er mich bei der Bearbeitung dieses Themas unterstützt hat.